

AN 1986:187099 CAPLUS
 DN 104:187099
 ED Entered STN: 01 Jun 1986
 TI Polyoxyphenylenes
 IN Tsuchida, Hidetoshi; Nishide, Hiroyuki; Maekawa, Toshihiko; Nozawa, Seiichi
 PA Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G065-44
 CC 35-5 (Chemistry of Synthetic High Polymers)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 60229923	A2	19851115	JP 1984-85504	19840427
PRAI	JP 1984-85504		19840427		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 60229923	ICM	C08G065-44
	IPCI	C08G0065-44 [ICM,4]

(AB) Polyoxyphenylenes useful as precursors for polyesters, polycarbonates, and epoxy resins are prepared by polymerizing 0-substituted phenols with bisphenol

A or its alk(ox)yl derivs. using metal complex catalysts. (Thus) heating 24.4 g 2,6-dimethylphenol (I), 3 mL acetone, 8.3 g concentrated HCl, and 0.06 g HSCH₂CH₂CO₂H at 70° for 10 h gave 4,4'-isopropylidenebis(2,6-dimethylphenol), 1.58 g of which was stirred with 5.4 g I in 200 mL benzene containing containing 20 mL pyridine and 0.1 g CuCl under O for .apprx.40 min to give 5.9 g white powder (bisphenol-xyleneol ratio 1:8).

ST polyoxyphenylene isopropylidenedixyleneol; xyleneol condensation acetone

IT Polyoxyphenylenes

RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)
 (manufacture of, from bisphenol A derivs.)

IT 576-26-1

RL: USES (Uses)
 (condensation of, with acetone)

IT 67-64-1, reactions

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (condensation of, with dimethylphenol)

IT 5613-46-7P

RL: PREP (Preparation)
 (preparation of)

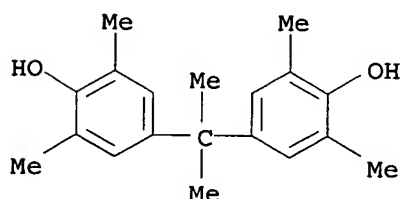
(IT) 53351-11-4P

RL: PREP (Preparation)
 (preparation of, by oxidative polymerization)

RN 53351-11-4 REGISTRY
 ED Entered STN: 16 Nov 1984
 CN Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis[2,6-dimethyl-, polymer with
 2,6-dimethylphenol (9CI) (CA INDEX NAME)
 OTHER CA INDEX NAMES:
 CN Phenol, 2,6-dimethyl-, polymer with 4,4'-(1-methylethylidene)bis[2,6-
 dimethylphenol] (9CI)
 OTHER NAMES:
 CN 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propane-2,6-dimethylphenol copolymer
 CN 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propane-2,6-dimethylphenol copolymer
 CN 2,6-Dimethylphenol-4,4'-isopropylidenebis(2,6-dimethylphenol) copolymer
 MF (C19 H24 O2 . C8 H10 O)x
 CI PMS
 PCT Polyether, Polyether formed, Polyether
 LC STN Files: CA, CAPLUS, USPAT2, USPATFULL

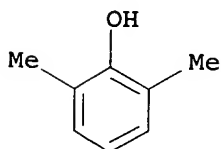
CM 1

CRN 5613-46-7
 CMF C19 H24 O2



CM 2

CRN 576-26-1
 CMF C8 H10 O



PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT

41 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
 26 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA
 41 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

111

PAT-NO: JP360229923A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60229923 A
TITLE: PREPARATION OF POLYPHENYLENE OXIDE
PUBN-DATE: November 15, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
TSUCHIDA, HIDETOSHI
NISHIDE, HIROYUKI
MAEKAWA, TOSHIHIKO
NOZAWA, SEIICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI CHEM IND LTD	N/A

APPL-NO: JP59085504
APPL-DATE: April 27, 1984

INT-CL (IPC): C08G065/44

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a polymer having an optional polymerization degree by one-stage reaction at a low cost in very high production yield in a short time, by polymerizing a 2,6-disubstituted phenol in the presence of a specific bisphenol and metal complex catalyst.

CONSTITUTION: A 2,6-disubstituted phenol expressed by formula II ($R_{1/SP}$ and $R_{2/SP}$ are alkyl, alkoxy or aryl) is polymerized in the presence of a bisphenol expressed by formula I ($R_{3/SP} \sim R_{6/SP}$ are H, alkyl or alkoxy), e.g. 2,2-bis(3,5-dimethylphenyl)propane, and a metal complex catalyst, e.g. cuprous chloridocopper-pyridine or copper sulfate-triethylamine, to give the aimed polyphenylene oxide expressed by formula III (m and n are as follows; $3 \leq m+n$). The ratio between the compounds expressed by formulas I and II is within $2 \sim 100$ range, and the polymer having the polymerization degree according to the ratio is obtained. The polymer is useful as a prepolymer for producing polyesters, polycarbonates or epoxy resins.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1986-003667

DERWENT-WEEK: 198601

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: One-stage polyphenyleneoxide prodn. - by polymerising
2,6-di:substd. phenol(s) with metal complex catalyst in
presence of bisphenol(s)

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI CHEM IND LTD[MITU]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0085504 (April 27, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 60229923 A</u>	November 15, 1985	N/A	004	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60229923A	N/A	1984JP0085504	April 27, 1984

INT-CL (IPC): C08G065/44

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60229923A

BASIC-ABSTRACT:

Polyphenylene oxide of formula (I) is produced by polymerising (1)
2,6-di-substd. phenols of formula (III) with (2) metal complex catalyst in the
presence of (3) bisphenols of formula (II). In the formulaR1, R2 are each
alkyl, alkoxy, aryl gps.; R3-R6 are each H, alkyl, alkoxy gps.; R1-R6 may be
identical; 3 up to m+n.

Ratio of (3)/(1) is 2-100. The amt. of (2) added is 1-10 mole % of the total
of (1) and (3).

ADVANTAGE - Polymer of arbitrary polymerisation degree is produced according to
the feeding condition of (1)-(3) in the oxidative polymerisation. The target
polymer is obtd. at room temp. under the atm. in a short period of time
through one stage reaction. The polymerisation proceedsnearly quantitatively.
Bisphenols are cheap.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ONE STAGE POLYPHENYLENEOXIDE PRODUCE POLYMERISE DI SUBSTITUTE
PHENOL METAL COMPLEX CATALYST PRESENCE BISPHENOL

DERWENT-CLASS: A25

CPI-CODES: A05-H07;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1547U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0016 0037 0206 0133 0230 1279 1355 1359 1361 1369 1381 2049
2064 2071 2148 2152 2155 2172 2541 2589 2648

Multipunch Codes: 014 038 04& 07 075 147 15& 151 19- 213 214 216 219 220 223
262 278 279 282 297 344 346 355 357 393 516 518 546 575 591 689

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986001489

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-229923

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 G 65/44

識別記号 庁内整理番号
8319-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンオキサイドの製造法

⑯ 特 願 昭59-85504

⑰ 出 願 昭59(1984)4月27日

⑱ 発 明 者 土 田 英 俊 東京都練馬区関町南2丁目10番10号
⑱ 発 明 者 西 出 宏 之 東京都中野区鷺宮2丁目16番6号
⑱ 発 明 者 前 川 敏 彦 国分寺市東戸倉2丁目3番12号
⑱ 発 明 者 野 沢 清 一 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑲ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

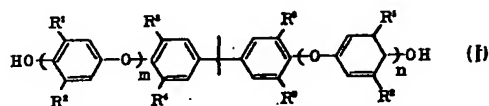
明 細 書

1 発明の名称

ポリフェニレンオキサイドの製造法

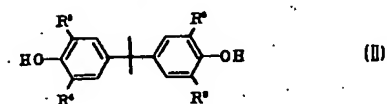
2 特許請求の範囲

- (1) 一般式(I)で示されるポリフェニレンオキサイド



[式中、R¹、R²はアルキル基、アルコキシ基、アリール基を示し、R³、R⁴は水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示し、R¹～R⁴は同一であってもよい。m、nは3≦m+n、である。]

を製造するに際し、一般式(II)で示されるビスフェノール類



[式中、R¹、R²、R³、R⁴は、一般式(I)におけると同義。]

の存在下、一般式(III)で示される2,6-ジ置換フェノール



[式中、R¹、R²は、一般式(I)におけると同義。]を金属錯体触媒により重合させることを特徴とするポリフェニレンオキサイドの製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明はポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂製造のプレポリマーとして有用なポリフェニレンオキサイドの製造法に関する。

2,6-ジ置換フェノールは金属錯体及び酸素存在下、酸化カップリング重合して、ポリ(2,6-ジ置換-1,4-フェニレンオキサイド)を生成することはよく知られている。特にポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)は機械的強度、耐熱性、電気的特性に優れエンジニアリングプラスチックとして大きな需要があ

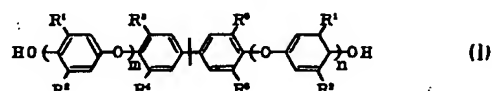
る。反面もろい、成形加工しにくいなどの欠点があり、実用的にはポリステレンとのブレンド体またはグラフト体として利用されている。

そこでポリフェニレンオキサイド両末端に水酸基を有するポリマーを合成し、これをプレポリマーとして活用しようとする試みがなされている。両末端に水酸基を有するポリフェニレンオキサイドの製造法としては、テトラメチルピフェノキノンオリゴ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)と加熱再配列反応を行うことにより得る方法が報告されている(Whiteら、J. Polymer Science 19/367(1981))。しかし、この方法は、次のような難点を有する。

(1) 両末端に水酸基を有する物質は得られるものの分子量は低く、重合度にして5~10に留まる。(2) まずオリゴ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)とテトラメチルピフェノキノン合成し、これを再配列反応にかけるといふ二段反応で操作手順が複雑である。(3) 目的物の生成収率が低い。(4) 2,6-ジメチルフェノール以外の2,6-ジ置換フェノールには通用できない。

そこで本発明者らはこのような難点の改良すべく種々検討を行ない、工業的に汎用されるビスフェノール及びその誘導体に着目し、ビスフェノール核上の置換基を選択しその酸化電位を制御することにより、これを金属錯体による2,6-ジ置換フェノールの酸化重合系に共存せしめればビスフェノール類を基点として両方向に重合反応が進行することを見出し、連続の両末端に水酸基を有するポリマーを合成する本発明に至った。

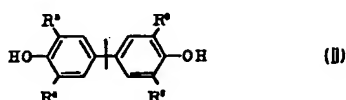
すなわち、本発明の要旨は、一般式(I)で示されるポリフェニレンオキサイド



[式中、R¹、R²はアルキル基、アルコキシ基、アリール基を示し、R³、R⁴、R⁵、R⁶は水素原子、アルキル基、アルコキシ基を示し、R¹~R⁶は同

一であつてもよい。m、nは $3 \leq m+n$ である。]

を製造するに際し、一般式(II)で示されるビスフェノール類



[式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、一般式(I)におけると同義。]

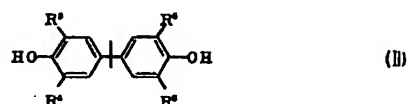
の存在下、一般式(III)で示される2,6-ジ置換フェノール



[式中、R¹、R²は、一般式(I)におけると同義。)を金属錯体触媒により重合させることを特徴とするポリフェニレンオキサイドの製造法にある。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明において用いるビスフェノール類は次の一般式(IV)で示される。



R¹、R²、R³、R⁴におけるアルキル基、アルコキシ基としては、メチル基、エチル基、メトキシ基等が挙げられるが、電子押し出し効果のあるメチル基、メトキシ基が特に望ましい。

また、本発明における2,6-ジ置換フェノールは次の一般式(V)で示される。



ここで、R¹、R²としてはメチル基、エチル基、メトキシ基、フェニル基などが挙げられるが、2,6-ジメチルフェノールが目的物の物性、収率等の点より特に好ましい。

金属錯体触媒の金属としては銅、マンガン、コバルト、鉄等が挙げられ、たとえば、塩化第一銅-ピリジン、酢酸銅-トリエチルアミン、塩化マンガン-トリ酢酸アミン又は高分子化したこれらの錯体などで一般に2,6-ジ置換フェノール

ールの酸化重合触媒に用いられているものであれば良い。

本発明において重合反応を行うための仕込み条件はたとえば次のようである。〔ビスフェノール類〕／〔2,6-ジ置換フェノール〕は2〜100で、この比率に応じた重合度のポリマーが得られる。錯体触媒は2,6-ジ置換フェノール及びビスフェノールの全モル数の1〜10mol%を加えれば良い。三者を含むたとえばベンゼン溶液を空気又は酸素雰囲気下激しく攪拌すると反応は進行し約5〜60分で終了する。反応終了後、反応液を塩酸酸性メタノールに注ぐと白色粉末として目的ポリマーが得られる。生成物が低分子量体の場合は反応溶媒を留去した後残渣を酸性水で洗浄すると油状物として得られる。

本発明で得られたポリマーが分子中に2個のフェノール性水酸基を有することは、分子量測定及び四塩化チタン発色法によつて確認できる。また低分子量体の場合H-NMRからも同定で

きる。

上記のようにして得られる本発明に係るポリフェニレンオキサイドは、一般式(1)で示される。この一般式(1)において m 、 n は $3 \leq m+n$ であり、目的等により異なるが、通常 $m+n \leq 40$ 程度から選ばれる。

本発明方法によれば、次のような効果を達成しうる。すなわち、(1)酸化重合反応の仕込み条件(ビスフェノール類、2,6-ジ置換フェノール、錯体触媒の仕込み比率)により任意の重合度のポリマーを得ることができる。(2)室温、大気下、短時間一段反応で目的物が得られる。(3)重合反応はほぼ定量的に進行し生成収率は極めて高い。(4)ビスフェノール類は極めて安価である。

本発明方法により得られるポリフェニレンオキサイドは、両末端に水酸基を有し、各種ポリマー製造のためのプレポリマーとして有用であり、たとえば、ホスゲン、テレフタル酸クロライド、エピクロルヒドリンとの反応によりポリカーボネート、ポリエステル、エポキシ樹脂を

製造しうる。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

2,6-ジメチルフェノール24.4g、アセトン3ml、濃塩酸8.3g、3-メルカプトプロピオン酸0.06gを70℃で10時間反応させた。反応混液を数回水洗した後ベンゼンから再結晶、2,2-ビス(3,5-ジメチルフェニル)プロパンを得た。mp 155〜156℃、IR ν_{C-H} : 2960、2920 cm^{-1} 、 $\nu_{環C=C}$: 1600、1480、1430 cm^{-1} 、 $\delta_{セミナルジメチルC-H}$: 1378、1346 cm^{-1} 、H-NMR 7.0 ppm (フェニル4H) 2.2 ppm (核置換メチル12H)、1.8 ppm (プロパン6H)。

2,2-ビス(3,5-ジメチルフェニル)プロパン1.58g、2,6-ジメチルフェノール5.4gを溶かした200mlベンゼン溶液に20mlピリジン、塩化第一銅0.1gのベンゼン溶液を加える。酸素下で激しく攪拌し、約40分反応さ

せる。反応終了後反応混液を塩酸酸性メタノールに注ぐと、白色粉末を得る。収量5.9g (収率85%)。H-NMR 7.0 ppm 6.8 ppm (フェニル)、2.2 ppm (核置換メチル)、1.8 ppm (プロパン) またプロトン数よりビスフェノール1個に対して2,6-ジメチルフェノール単位8個が縮合していることを確認した。

実施例2

2,2-ビス(3,5-ジメチルフェニル)プロパン1.58g、2,6-ジメチルフェノール32.4gのベンゼン溶液にピリジン20ml、塩化第一銅0.1gのベンゼン溶液を加え、酸素下で激しく攪拌し約60分反応させる。反応終了後反応混液を塩酸酸性メタノールに注ぎ白色粉末を得る。VPOにより求めた数平均分子量6000、四塩化チタン発色法より1分子中2個の水酸基の存在を確認した。

実施例3

2,2-ビス(3,5-ジメチルフェニル)プロパン1.58g、2,6-ジフェニルフェノール

1.0.8 g のベンゼン溶液にトリエチルアミン
1.5 ml 酢酸銅 0.1 g のベンゼン溶液を加え酸素
下で激しく攪拌し、約30分反応させる。反応
終了後反応混液を塩酸酸性メタノールに注ぎ、
9.04 g 白色粉末を得る。(収率73%) H-
NMR 7.0 ppm (フェニル)、1.8 ppm (プロ
ペン) より構造を確認した。

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁理士 長谷川 一

ほかノ名